

## Zur Kenntnis des Bixins

von

**J. Herzig**, k. M. k. Akad., und **F. Faltis**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1914.)

Ohne hier die ganze Literatur über diesen Orleanfarbstoff geben zu wollen, möchten wir nur erwähnen, daß in den letzten Jahren sich Van Hasselt<sup>1</sup> sehr eingehend mit dem Studium des Bixins befaßt hat und daß er eine ganze Reihe interessanter Reaktionen studieren konnte. Im Gegensatz zu den Resultaten von Etti, Zwick, Marchlewski und Matejko erhielt Van Hasselt bei der Elementaranalyse des Bixins und seiner Derivate höhere Werte für den Kohlenstoffgehalt. Dieser Umstand hat ihn bewogen, eine neue Formel für das Bixin aufzustellen,  $C_{29}H_{34}O_5$ , welche auch mit den von ihm beim Bixin und Methylbixin ermittelten Methoxylzahlen vollkommen übereinstimmt.

Heiduschka und Riffart<sup>2</sup> haben sehr bald darauf wieder die alten Werte für den Kohlenstoffgehalt erhalten und kamen dementsprechend zu dem Resultat, daß die alte Formel  $C_{28}H_{34}O_5$  für das Bixin vorzuziehen wäre.

In der allerletzten Zeit<sup>3</sup> ist Van Hasselt wieder auf das Bixin zurückgekommen, indem er gegen Heiduschka und Riffart seine Formel  $C_{29}H_{34}O_5$  verteidigt.

Unsere Erfahrungen gehen dahin, daß die beim Bixin, Methylbixin und Dihydromethylbixin für den Methoxylgehalt gefundenen Zahlen konstant höher sind als die von Van

<sup>1</sup> Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas, 30, 1 (1911).

<sup>2</sup> Arch. d. Pharm., 249, 43 (1911).

<sup>3</sup> Rec. d. tr. chim. de Pays-Bas, 33, 192 (1914).

Hasselt angegebenen und daß sie weder mit  $C_{29}H_{34}O_5$  noch mit  $C_{28}H_{34}O_5$  in Übereinstimmung zu bringen sind.

Bezüglich der Werte, die bei der Elementaranalyse erhalten werden, konnten wir konstatieren, daß das Bixin sehr leicht zu niedere Zahlen liefert. Die Resultate konnten bisweilen mit  $C_{29}H_{34}O_5$ , manchmal auch mit  $C_{28}H_{34}O_5$  in Übereinstimmung gebracht werden, es sind aber auch Kohlenstoffwerte aufgetreten, welche den höchsten bis jetzt von Van Hasselt ermittelten Kohlenstoffgehalt um mehr als 1% übersteigen. Bei einer Beschickung des Verbrennungsrohres mit Bleichromat und Platinasbest waren dann beim Bixin, Methylbixin und Dihydromethylbixin immer nur höhere Werte als die von Van Hasselt gefundenen zu konstatieren.

Dieser Befund wird gestützt durch die Resultate nach der Mikroanalyse von Pregl. Herr Prof. Pregl, dem wir für sein liebenswürdiges Entgegenkommen zu Dank verpflichtet sind, konnte nachweisen, daß Bixin bei der gewöhnlichen Mikroanalyse die Werte von Van Hasselt liefert. Mit dem Gasometer und nochmaligem Durchleiten der Gase (ursprüngliche Pregl'sche Methode) hat Prof. Pregl beim Bixin und Methylbixin dieselben Zahlen erhalten wie wir bei der modifizierten Beschickung des Verbrennungsrohres.

Dieser Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in Verbindung mit den höheren Methoxylzahlen läßt sich nur mit dem Ausdruck  $C_{26}H_{30}O_4$  für das Bixin in Übereinstimmung bringen und wir haben getrachtet, diesen Ausdruck noch durch die kryoskopische Bestimmung der Molekulargröße zu stützen.

Bezüglich der anderen Reaktionen, welche sehr interessante und merkwürdige, wenn auch nicht endgültige Ergebnisse geliefert haben, soll auf den experimentellen Teil verwiesen werden.

## Experimenteller Teil von E. Mizzan.

### Darstellung von Bixin.

Um das Bixin aus dem käuflichen Orlean zu gewinnen, habe ich (einige kleine Modifikationen ausgenommen) im wesentlichen so gearbeitet, wie Van Hasselt es beschrieben hat.

Orlean wurde mit der gleichen Menge Aceton unter öfterem Umrühren behandelt, um den Farbstoff von einem Teile der Verunreinigungen zu befreien. Diese Operation hat, da mir keine Mühle zur Verfügung stand, 3 bis 4 Tage gedauert. Die Masse wurde durch ein Koliertuch filtriert, abgepreßt und an der Luft getrocknet. Zum Unterschiede vom ursprünglichen Orlean läßt sich das Produkt nunmehr leicht verreiben und kann als ein fein verteiltes Pulver abgeseibt werden. Das fein abgeseibte, trockene Pulver wurde im Soxhletapparat mit Chloroform extrahiert. Nachdem der Apparat 3 Tage im Gange war, wurde mit dem Rückstand ein Versuch gemacht, um zu sehen, wie viel von dem Farbstoff in demselben noch enthalten sei. Eine bestimmte kleine Menge des Rückstandes wurde einige Stunden lang mit überschüssigem Essigäther am Rückflußkühler gekocht und die Lösung heiß abfiltriert. Aus dem Gewichte des nun vollkommen vom Farbstoff befreiten Rückstandes, der in Form eines grauen Pulvers zurückblieb, konnte man feststellen, daß

nach dreitägiger Extraktion mit Chloroform noch 1·4%,  
 » fünftägiger » » » » 0·8%

des Farbstoffes im Orlean enthalten waren.

Nach erschöpfender Extraktion einer Portion mit Chloroform wurden die schönen, dunkelvioletten Krystalle, die sich an der Oberfläche der Chloroformlösung und am Boden des Kölbens abgesetzt hatten, abfiltriert und das Filtrat wieder für die Extraktion von frischem Material verwendet.

Als bestes Lösungsmittel für das Bixin hat sich Essigäther erwiesen, obwohl es sich in demselben ziemlich schwer auflöst (4 g in einem Liter bei der Siedetemperatur). In Chloroform und Essigsäure ist es löslicher, aber die Krystalle, die man aus diesen Lösungsmitteln bekommt, sind lange nicht so schön ausgebildet wie die aus Essigäther. Das Bixin, welches man aus Essigätherlösung gewinnt, zeigt schöne, dunkelvioletten Krystalle von metallischem Glanze. Bei 100° getrocknet, schmilzt es bei 189°, aber nicht ganz scharf: 4 bis 5° vor dem Schmelzpunkt verteilt sich die Substanz in dem Schmelz-

punktröhrchen, ohne zu schmelzen; bei 189° ist sie ganz geschmolzen (Van Hasselt 187°).

Ich gehe nunmehr zur Beschreibung der mit dem reinen Bixin vorgenommenen Analysen über.

9·40 g Bixin wurden mit einer reichlichen Menge Essigäther am Rückflußkühler gekocht, die Lösung wurde heiß durch ein Schnellfilter abfiltriert und der Rückstand neuerdings (fünfmal) mit Essigäther ausgekocht.

Aus der 1. Lösung	schieden sich	beim Erkalten	2·65 g	aus.	
» » 2.	» » » »	» » » »	2·30 g	»	
» » 3.	» » » »	» » » »	1·90 g	»	
» » 4.	» » » »	» » » »	1·09 g	»	
» » 5.	» » » »	» » » »	0·20 g	»	
			8·14 g		

Der Rest von 1·26 g blieb ungelöst.

Von diesen Ausscheidungen wurden die erste und die vierte der Methoxylbestimmung unterworfen. Das Bixin wurde dabei bis zur Konstanz bei 100° getrocknet.

I. Ausscheidung: 0·2384 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1415 g JAg; gef. 7·84% OCH<sub>3</sub>.

IV. Ausscheidung: 0·2141 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1278 g JAg; gef. 7·88% OCH<sub>3</sub>.

Diese Zahlen stimmen mit den von Van Hasselt gefundenen nicht überein; die von diesem Autor publizierten Werte sind 6·59%, beziehungsweise 6·47% OCH<sub>3</sub>, und es war daher notwendig, die Konstanz des von mir gefundenen Methoxylgehaltes zu kontrollieren.

Zu diesem Behufe wurde die oben erwähnte erste Ausscheidung (7·84% OCH<sub>3</sub>) noch einmal aus Essigäther umkrystallisiert und die ausgeschiedene Substanz neuerdings untersucht.

0·2477 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1481 g JAg; gef. 7·89% OCH<sub>3</sub>.

Zur größeren Vorsicht wurde die Bestimmung nach dem Vorgang von Weishut<sup>1</sup> unter Zufügen von Phenol wiederholt.

0·1608 g Substanz gaben nach Zeisel 0·0947 g JAg; gef. 7·77% OCH<sub>3</sub>.

Es sei noch hinzugefügt, daß bei zwei neuen Darstellungen des Bixins wieder Zahlen erhalten wurden, welche mit den von mir oben erwähnten sehr gut, mit den von Van Hasselt publizierten schlecht übereinstimmen.

Darstellung I. 0·1570 g Substanz gaben nach Zeisel 0·0935 g JAg; gef. 7·86% OCH<sub>3</sub>.

Darstellung II. 0·2099 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1198 g JAg; gef. 7·53% OCH<sub>3</sub>.

Die Substanz der Darstellung II wurde noch zweimal aus Essigäther umkrystallisiert und einer neuen Bestimmung unterworfen.

0·1882 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1135 g JAg; gef. 7·96% OCH<sub>3</sub>.

Es hat sich aber außerdem gezeigt, daß auch bei dem Methyläther des Bixins dieselben Differenzen zwischen den von mir gefundenen und den von Van Hasselt angegebenen Werten auftreten, wie beim Bixin selbst.

Die Herstellung des Äthers wurde in zweierlei Art bewerkstelligt; beide Wege führten zu identischen Produkten.

Die Methoxylbestimmungen beider auf verschiedenen Wegen erhaltenen Methyläther lieferten nahezu die gleichen Zahlen, welche wieder wesentlich höher waren als die von Van Hasselt angeführten.

## Darstellung des Methyläthers des Bixins.

### A. Mit Diazomethan.

#### Erste Darstellung.

Reines Bixin wurde mit Diazomethan behandelt; die Reaktion war ziemlich schwach. Nachdem das Diazomethan eine ganze Nacht in Berührung mit dem Bixin gewesen war, wurde es abdestilliert, wobei ein Überschuß von Diazomethan zu konstatieren war. Der Rückstand, dessen Farbe sich

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 1165 (1913).

bedeutend aufgehellt hatte, wurde in Essigäther aufgelöst und aus demselben umkrystallisiert.

Methylbixin krystallisiert in größeren Krystallen als Bixin selbst, ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich und schmilzt konstant bei  $158^{\circ}$  (Van Hasselt  $156^{\circ}$ ).

Nach der ersten Umkrystallisation wurde das bei  $100^{\circ}$  getrocknete Methylbixin einer Methoxylbestimmung unterworfen.

0.1942 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2156 g JAg; gef. 14.66%  
OCH<sub>3</sub>.

Derselbe Äther wurde noch zweimal umkrystallisiert und gab folgende Methoxylzahl:

0.1945 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2147 g JAg; gef. 14.58%  
OCH<sub>3</sub>.

### Zweite Darstellung.

Methylbixin, nach derselben Methode aus einer frischen Partie Bixin dargestellt, ergab nach zwei Umkrystallisationen folgenden Methoxylgehalt:

0.1887 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2130 g JAg; gef. 14.91%  
OCH<sub>3</sub>.

Nach noch zweimaligem Umkrystallisieren:

0.1843 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2036 g JAg; gef. 14.59%  
OCH<sub>3</sub>.

### Dritte Darstellung.

Neuerdings dargestelltes Methylbixin ergab nach drei Umkrystallisationen folgendes Resultat:

0.1999 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2233 g JAg; gef. 14.75%  
OCH<sub>3</sub>.

## B. Aus dem Kaliumsalz mit Dimethylsulfat.

2 g Bixin wurden mit 30 cm<sup>3</sup> einer zehnprozentigen Kalilauge im Silbertiegel verkocht, dann wurden noch 10 g festes Kali hinzugefügt. Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Diese Substanz wurde, als Dikaliumsalz gerechnet, mit der entsprechenden Menge Dimethylsulfat behandelt. Nach beendeter Reaktion schied sich beim Verdünnen mit Wasser eine krystallinische Verbindung aus, welche aus Essigäther umkrystallisiert wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei  $155$  bis  $157^{\circ}$ .

Die Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1788 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1975 g JAg; gef. 14·59% OCH<sub>3</sub>.

Zur größeren Vorsicht wurde die Substanz noch einmal umkrystallisiert und nach Weishut unter Zugabe von Phenol untersucht.

0·1807 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2066 g JAg; gef. 15·10% OCH<sub>3</sub>.

Wie folgende Zusammenstellung zeigt, sind die von mir gefundenen Zahlen mit den von Van Hasselt angegebenen Werten nicht in Übereinstimmung zu bringen, so daß die von Van Hasselt für das Bixin aufgestellte Formel C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> als den Tatsachen nicht entsprechend zu bezeichnen ist.

Bixin.			
	Mizzan	Van Hasselt	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )
OCH <sub>3</sub> . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 7\cdot84, 7\cdot88, 7\cdot89, 7\cdot77, \\ 7\cdot86, 7\cdot53, 7\cdot96 \end{array} \right\}$	6·59, 6·47	6·69

Methylbixin.			
	Mizzan	Van Hasselt	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
OCH <sub>3</sub> . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 14\cdot66, 14\cdot58, 14\cdot91, 14\cdot59, \\ 14\cdot75, 14\cdot59, 15\cdot10 \end{array} \right\}$	12·78, 12·85	13·02

Herr Dr. Lieb hatte die Güte, die Methoxylbestimmung sowohl beim Bixin als auch beim Methylbixin nach der Mikromethode vorzunehmen, deren Resultat auch mitgeteilt werden soll:

Bixin . . . . . 4·458 mg gaben 2·617 mg Jodsilber; gef. 7·76% OCH<sub>3</sub>.  
 Methylbixin . . . . . 4·593 mg » 5·020 mg » » 14·45% »

Es ergab sich nunmehr die Notwendigkeit, auf Grund der neuen Tatsachen einen Ausdruck für die Zusammensetzung des Bixins zu ermitteln. Bezüglich der bisher vorliegenden Elementaranalysen sei bemerkt, daß bis auf Van Hasselt alle Forscher (Etti, Zwick, Marchlewski und Matejko) Werte erhalten haben, die sich innerhalb folgender Grenzen bewegten:

C 74·64 bis 74·81%      H 7·47 bis 7·81%;

Als Konsequenz ergab sich der Ausdruck  $C_{28}H_{34}O_5$  für Bixin, welcher

$$C \ 74.66\% \quad H \ 7.55\%$$

erfordert.

Van Hasselt hat beim Bixin sowie bei allen Derivaten konstant ungefähr 1% mehr Kohlenstoff gefunden als die oben genannten Forscher und stellte somit die Formel  $C_{29}H_{34}O_5$  auf, welche, wie wir schon gesagt haben, auch mit den von demselben Autor erhaltenen Methoxylzahlen in Übereinstimmung stand. Bald darauf fand dann Heiduschka wieder einen niederen Wert für den Kohlenstoffgehalt (74.48, 74.82), so daß er wieder den alten Ausdruck  $C_{28}H_{34}O_5$  als richtig annahm. Van Hasselt hat neuerdings dieselben Zahlen erhalten wie früher und hält die Formel  $C_{29}H_{34}O_5$  aufrecht.

Meine Erfahrungen bei den Elementaranalysen überzeugten mich nun bald, daß wir es beim Bixin mit einem Körper zu tun haben, der außerordentlich schwierig zu analysieren ist und sehr leicht zu niedere Werte liefert. Ich habe im Verlauf der vielen Elementaranalysen, die ich ausgeführt habe, Werte erhalten, welche sowohl mit denen von Van Hasselt als auch mit denen der anderen Forscher in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Es war aber immerhin bemerkenswert und wichtig, daß ich in vielen Fällen Werte erhielt, welche selbst über den Kohlenstoffgehalt von Van Hasselt hinausgingen; so waren die ersten erhaltenen Werte:

$$C \ 76.90, 76.91\%,$$

während Van Hasselt nicht höhere Zahlen angibt als 75.52%.

Bei der weiteren Untersuchung dieser Verhältnisse hat es sich gezeigt, daß man imstande ist, konstant höhere Zahlen zu bekommen, wenn man das Verbrennungsrohr außer mit Bleichromat auch mit einer 10 *cm* langen Schichte von Platinasbest beschickt. Auf diesem Wege konnte ich sowohl beim Bixin als auch beim Methylbixin Zahlen erhalten, welche im Verein mit den von mir gefundenen Melhoxylzahlen eine von den bisherigen verschiedene Formel ergeben.



Es sollen nunmehr die Resultate der Elementaranalysen angegeben werden:

**Bixin (bei 100° getrocknet).**

I. 0·1743 g	Substanz	gaben	0·4916 g	CO <sub>2</sub>	und	0·1131 g	H <sub>2</sub> O.
II. 0·1450 g	»	»	0·4106 g	»	»	0·0931 g	»
III. 0·1841 g	»	»	0·5167 g	»	»	0·1220 g	»
IV. 0·1865 g	»	»	0·5253 g	»	»	0·1300 g	»

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C .....	76·87 %	77·17 %	76·53 %	76·77 %
H .....	7·20	7·10	7·33	7·72

**Methylbixin (bei 100° getrocknet).**

I. 0·1642 g	Substanz	gaben	0·4657 g	CO <sub>2</sub>	und	0·1158 g	H <sub>2</sub> O.
II. 0·1863 g	»	»	0·5260 g	»	»	0·1359 g	»
III. 0·1862 g	»	»	0·5240 g	»	»	0·1320 g	»

	Gefunden		
	I	II	III
C .....	77·34 %	77·00 %	76·76 %
H .....	7·79	8·10	7·84

Ich will hier noch die Zahlen anführen, welche bei der Analyse des sogenannten Dihydromethylbixins erhalten wurden.

Von dieser Verbindung wird später noch die Rede sein, hier soll vorläufig nur erwähnt werden, daß dieselbe sowohl auf kaltem als auch auf warmem Wege durch Reduktion des Methylbixins in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhalten werden kann, und die nunmehr anzuführenden Resultate stammen von Substanzen, welche auf diesen beiden Wegen erhalten wurden.

A. Dihydromethylbixin, in der Kälte dargestellt, im Vakuum getrocknet:

I. 0·1815 g	Substanz	gaben	0·5128 g	CO <sub>2</sub>	und	0·1314 g	H <sub>2</sub> O.
II. 0·1813 g	»	»	0·5125 g	»	»	0·1309 g	»
III. 0·1423 g	»	»	0·4025 g	»	»	0·1096 g	»

B. Dihydromethylbixin, in der Wärme dargestellt, im Vakuum getrocknet:

IV. 0·1648 g Substanz gaben 0·4648 g CO<sub>2</sub> und 0·1252 g H<sub>2</sub>O.

V. 0·1740 g » » 0·4903 g » » 0·1323 g » »

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C . . . . .	77·02 0/10	77·05 0/10	77·09 0/10	76·88 0/10	76·83 0/10
H . . . . .	8·04	7·99	8·55	8·43	8·44

Die Methoxybestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0·2109 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2355 g JAg; gef. 14·75 0/10 OCH<sub>3</sub>.

II. 0·1921 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2093 g JAg; gef. 14·38 0/10 OCH<sub>3</sub>.

Meine Resultate bei der Elementaranalyse werden wesentlich gestützt durch die Analysen, welche ich der Güte der Herren Prof. Pregl, Dr. Lieb und Dr. Edlbacher verdanke. Es hat sich gezeigt, daß das Bixin bei der Mikroanalyse in der jetzigen Form (ohne Gasometer und ohne zweimaliges Durchleiten) tatsächlich die Werte von Van Hasselt liefert. Hierüber liegen folgende Daten vor:

I. 5·245 mg gaben 14·59 mg CO<sub>2</sub> und 3·55 mg H<sub>2</sub>O (Edlbacher).

II. 4·375 mg » 12·19 mg » » 3·08 mg » »

III. 4·410 mg » 12·22 mg » » 3·03 mg » (Lieb).

IV. 4·131 mg » 11·42 mg » » 2·815 mg » (Pregl).

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C . . . . .	75·87 0/10	75·98 0/10	75·57 0/10	75·40 0/10
H . . . . .	7·57	7·87	7·69	7·63

Mit Gasometer und zweimaligem Durchleiten der Gase wurden von Prof. Pregl Zahlen erhalten, welche mit meinen Werten übereinstimmen.

4·142 mg gaben 11·65 mg CO<sub>2</sub> und 2·81 mg H<sub>2</sub>O.

	Gefunden	Mittel meiner Werte
	C . . . . .	76·71 0/10
H . . . . .	7·56	7·66

Methylbixin gibt auch ohne Gasometer Zahlen, welche mit meinen Resultaten leidlich übereinstimmen. Durch Anwendung des Gasometers wird eine, wenn auch geringe Erhöhung der Kohlenstoffzahl erzielt.

- I. 4·466 *mg* gaben 12·52 *mg* CO<sub>2</sub> und 3·13 *mg* H<sub>2</sub>O (Lieb, ohne Gasometer).  
 II. 3·430 *mg* gaben 9·69 *mg* CO<sub>2</sub> und 2·34 *mg* H<sub>2</sub>O (Pregl, mit Gasometer).  
 III. 5·168 *mg* gaben 14·58 *mg* CO<sub>2</sub> und 3·58 *mg* H<sub>2</sub>O (Pregl, mit Gasometer).

	Gefunden			Mittel meiner Werte
	I	II	III	
C . . . . .	76·46 %	77·06 %	76·95 %	76·94 %
H . . . . .	7·84	7·60	7·69	8·01

Nach einer gütigen brieflichen Mitteilung von Prof. Pregl hat er beim Bixin auch ohne Gasometer mit einer anderen Beschickung des Rohres bessere Resultate erzielt. Er verkürzte die Schichte von Kupferoxyd und Bleichromat um 6 *cm* und führte statt dessen einen Platinstern von 6 *cm* Länge in das Verbrennungsrohr ein. Er erhielt beim Bixin 76·33% C und 7·51% H, beziehungsweise 76·26% C und 7·70% H. Es ist also jedenfalls ein wesentlicher Fortschritt gegenüber der Füllung mit dem Gemisch von Bleichromat und Kupferoxyd allein zu verzeichnen.

Wie folgende Zusammenstellung zeigt, geben die mitgeteilten Resultate im Zusammenhange mit den Methoxylbestimmungen als besten Ausdruck für die Zusammensetzung des Bixins die Formel C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>.

## Bixin.

	Mittel der gefundenen Zahlen	Berechnet für die Formel C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
	C . . . . .	76·80 %
H . . . . .	7·66	7·38
OCH <sub>3</sub> . . . . .	7·81	7·63

**Methylbixin.**

	Mittel der gefundenen Zahlen	Berechnet für die Formel $C_{25}H_{26}O_2(OCH_3)_2$
C .....	76·94 %	77·14 %
H .....	8·01	7·62
OCH <sub>3</sub> .....	14·74	14·76

**Dihydromethylbixin.**

	Mittel der gefundenen Zahlen	Berechnet für die Formel $C_{25}H_{28}O_2(OCH_3)_2$
C .....	76·97 %	76·77 %
H .....	8·21	8·05
OCH <sub>3</sub> .....	14·56	14·69

Die Zahl der Wasserstoffatome im Molekül ist mit absoluter Sicherheit vorläufig nicht anzugeben, weil die berechneten Differenzen für H<sub>2</sub> zu gering sind. Immerhin sprechen die erhaltenen Werte und besonders die nach der Mikromethode, welche in der Regel sehr genau sind, eher für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> als für C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>.

Mit Rücksicht auf gewisse späterhin zu behandelnde Reaktionen und Zersetzungen hat es sich als wünschenswert erwiesen, neuerdings die Molekulargröße des Bixins sicherzustellen.

Zwar hat Van Hasselt bereits eine ebullioskopische Bestimmung mit Chloroform ausgeführt, aber die Beweiskraft dieser Bestimmung war wegen der Schwerlöslichkeit des Bixins in Chloroform nicht sehr hoch einzuschätzen. Tatsächlich ist die Differenz zwischen den beiden gefundenen Werten (431 und 520) ziemlich beträchtlich. Es war daher eine Ergänzung dieser Bestimmung geboten und ich habe infolgedessen zwei Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege unternommen, und zwar unter Anwendung von *p*-Toluidin, beziehungsweise Diphenylamin als Lösungsmittel.

Da Bixin selbst in den oben genannten Lösungsmitteln viel schwerer löslich ist als das Methylbixin, so wurden die Versuche mit letzterem ausgeführt, und zwar im Eykmanapparat.

A. *p*-Toluidin als Lösungsmittel.

- I. Eine 1·965prozentige Lösung gab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·225°; auf eine einprozentige Lösung gerechnet 0·1145°.  
 II. Eine 3·008prozentige Lösung gab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·35°; auf eine einprozentige Lösung gerechnet 0·1163°.

## B. Diphenylamin als Lösungsmittel.

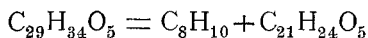
- III. Eine 1·4301prozentige Lösung gab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·275°; auf eine einprozentige Lösung gerechnet 0·1922°.  
 IV. Eine 2·0218prozentige Lösung gab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·40°; auf eine einprozentige Lösung gerechnet 0·1978°.

Nach der Formel  $AM = K$ , wo  $K$  für *p*-Toluidin den Wert 51, für Diphenylamin 86 besitzt, berechnet sich:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	$\underbrace{C_{27}H_{32}O_4}$
M . . . . .	445	438	447	435	420

## Zersetzung des Bixins beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Eine sehr interessante Reaktion fand Van Hasselt beim Erhitzen von Bixin über den Schmelzpunkt, also ungefähr auf 190 bis 200°. Das Bixin zersetzt sich nach Van Hasselt derart, daß sich *m*-Xylol abspaltet und ein amorphes Produkt zurückbleibt. Er hat die Reaktion auch quantitativ verfolgt und gefunden, daß bis 210° die Abnahme 23·16% betrug, während sich für die Gleichung



eine Abnahme von 22·94% berechnen würde.

Diesen Versuch habe ich wiederholt, wobei ich, um einen Einblick in den Verlauf der Reaktion zu erhalten, den Methoxygehalt der nach dem Erhitzen zurückbleibenden Substanz untersuchte.

Hierbei hat es sich gezeigt, daß tatsächlich die Gesamt- abnahme nach einigen Stunden sich der von Van Hasselt angegebenen Zahl bedeutend nähert, daß aber andererseits von einem vollkommenen Abschluß der Zersetzung, also einem

einheitlichen Reaktionsverlauf nicht die Rede sein kann, insofern als geringe Abnahmen auch weiterhin immer zu beobachten sind.

Der Gang der Zersetzung soll durch folgende Angaben demonstriert werden:

Nach der ersten Stunde habe ich eine Abnahme von . . . . .	17·0%	konstatiert.
» weiteren 2 Stunden » » » » » weiteren	4·3	»
» » 3 » » » » » » »	1·8	»
» » 2 » » » » » » »	0·5	»
» » 3 » » » » » » »	0·9	»
Nach 11 Stunden also eine Abnahme von . . . . .	24·5%	konstatiert.

Bei allen späteren Versuchen war immer die überwiegende Menge schon in der ersten Stunde abgespalten. Von da ab war der Fortschritt in der Zersetzung ein sehr geringer und von der sechsten Stunde an ein minimaler.

Die Methoxylbestimmung in der zurückbleibenden Substanz müßte, wenn sich tatsächlich nur Xylol abgespalten hätte, einen Mehrgehalt von Methoxyl gegen das Ausgangsmaterial (Bixin) ergeben. Die von mir ausgeführten Bestimmungen haben zwar untereinander keine genügend übereinstimmenden Resultate geliefert, aber sie stimmen jedenfalls mit der Annahme, daß sich nur Xylol abspaltet, nicht überein, da der Methoxylgehalt des Rückstandes in jedem untersuchten Falle kleiner war als der des Bixins.

Die Apparatur wurde nun derart umgeformt, daß die abziehenden Gase einen Methoxylapparat passierten, und ich konnte nachweisen, daß schon in den ersten Anfängen der Zersetzung sich auch methoxylhaltige Substanzen abspalten.

Es entsprach z. B. einer Gewichtsabnahme von 20·96% ein Methoxylgehalt von 1·95% (auf die ursprüngliche Substanz gerechnet) in den abziehenden Gasen. Bei einem anderen Versuch erhielt ich, entsprechend einer Abnahme von 23·76%, einen Methoxylgehalt von 2·63%. Es ist also aus diesen Versuchen der Schluß berechtigt, daß die Reaktion viel komplizierter sich gestaltet, als Van Hasselt angenommen hatte.

Da die Molekulargröße des Bixins mit 406 nunmehr ziemlich sicher feststehen dürfte, so bleibt nur die eine Möglichkeit, daß sich im ersten Moment eine komplizierte methoxyhaltige Verbindung abspaltet, welche sekundär Xylol liefert. Diese Abspaltung verläuft aber durchaus nicht quantitativ, sondern es muß außerdem noch eine anders geartete Umwandlung des Bixins vor sich gehen.

Das bei diesen Zersetzungen gewonnene Öl hat auch nicht den Eindruck von reinem Xylol gemacht, da der Siedepunkt nicht konstant war. Es ist allerdings sicher, daß man aus diesem Öl reines *m*-Xylol darstellen kann. Es sei übrigens hier noch hervorgehoben, daß schon Etti bei der Zinkstaubdestillation des Bixins neben anderen Kohlenwasserstoffen Xylol beobachtet hat; außerdem soll betont werden, daß die oben abgehandelte Zersetzung den farbigen Charakter des Bixins vollkommen zum Verschwinden bringt und der Rückstand weiß oder höchstens schwach gelblich aussieht.

Die weitere Untersuchung des so erhaltenen Rückstandes ergab bisher leider nur negative Resultate.

Ich habe außerdem versucht, auch das Methylbixin dieser Reaktion zu unterwerfen und kann in dieser Richtung folgendes mitteilen. Die Zersetzung scheint beim Methylbixin viel langsamer vor sich zu gehen und ebenfalls komplizierter Natur zu sein, da auch hier die abziehenden Gase ebenso methoxyhaltig waren wie beim Bixin selbst. Die nach der Zersetzung zurückbleibende Substanz war auch in diesem Falle zur weiteren Untersuchung nicht sehr einladend.

### Dihydromethylbixin.

Eine sehr merkwürdige und interessante Substanz liegt in diesem schon von früheren Forschern dargestellten Reduktionsprodukt vor, welches Van Hasselt genauer studiert hat.

Zum Unterschied von den eigentlichen Bixinderivaten ist nämlich dieses krystallisierte, rotgelb gefärbte Reduktionsprodukt gegen den Sauerstoff der Luft nicht mehr unempfindlich, zersetzt sich vielmehr, namentlich unter der Einwirkung des Lichtes, sehr stark und wird dabei nahezu ganz weiß.

Die Schwierigkeiten beim Studium dieser Verbindung sind hauptsächlich in dem Umstande zu suchen, daß es bisher nicht gelungen war, eine halbwegs befriedigende Ausbeute bei der Darstellung dieser Substanz zu erzielen. Die Reduktion geht nämlich sehr rasch über das Dihydroderivat weiter und so entstehen wie bei den meisten Reaktionen des Bixins amorphe, unpraktikable Produkte. Um eine gute Darstellungsweise dieses Dihydroderivates zu erhalten, habe ich vorerst geglaubt, untersuchen zu müssen, ob nicht eine von den bisherigen vollkommen verschiedene Reduktionsweise zu dem Ziele führen würde. Nun waren alkalische Reduktionsmittel an sich schon wegen der Verseifungsmöglichkeit ausgeschlossen, andererseits erwies sich das Methylbixin gegen schweflige Säure sowie gegen Zinnchlorür vollkommen resistent, auch bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel; es blieb also nichts übrig, als bei der bereits von den anderen Forschern angegebenen Darstellungsweise zu bleiben und sie womöglich zu verbessern. In dieser Richtung ist nun folgendes zu erwähnen.

Bei Einhaltung der von Marchlewski und Van Hasselt angegebenen Reduktionsmethoden gelangt man zu einem Produkte, welches den angegebenen Schmelzpunkt von  $179^{\circ}$  besitzt, mit dem Methylbixin eine Depression gibt und sich an der Luft binnen kurzer Zeit total zersetzt. Die Ausbeute läßt aber sehr viel zu wünschen übrig, so daß an ein genaues Studium dieses Reduktionsproduktes unter diesen Umständen nicht zu denken war.

Um zu besseren Ausbeuten zu gelangen, konnte ich entweder das Verhältnis der in Reaktion gebrachten Mengen von Methylbixin, Zinkstaub und Essigsäure ändern oder den Versuch bei einer tieferen Temperatur als der Siedetemperatur der Essigsäure ausführen. Es wurde der letztere Weg eingeschlagen, wobei bei allen Versuchen wie früher immer doppelt soviel Zinkstaub und hundertmal soviel Essigsäure als Methylbixin in Anwendung kamen.

Ich habe vorerst bei Zimmertemperatur reduziert und konnte die Ausbeute bis auf 60% bringen.



Methylbixin wurde mit dem Zinkstaub zusammen verrieben, mit Essigsäure übergossen und unter öfterem Umrühren durch 2 bis 14 Tage (die beste Ausbeute erzielte ich nach 3 Tagen) stehen gelassen. Dann wurde die essigsäure Lösung abgesaugt und der ungelöste Teil des Reduktionsproduktes samt dem Zinkstaub auf dem Filter so lange mit Wasser nachgewaschen, bis die letzten Spuren der Essigsäure entfernt waren.

Das hydrierte Produkt wurde in einer kleinen Menge Essigäther heiß gelöst und durch Filtrieren vom Zink getrennt. Die Krystalle, die sich beim Erkalten der Lösung ausscheiden, besitzen eine rotgelbe Farbe, der Schmelzpunkt liegt bei 178 bis 179°; Dihydromethylbixin ist leichter löslich in den wiederholt erwähnten Lösungsmitteln als Bixin und Methylbixin.

Aus den beim Umkrystallisieren erhaltenen Laugen und aus jenem Teile, welcher durch Wasser aus der essigsäuren Lösung gefällt wurde, konnte ich fast nie ein krystallinisches Produkt erhalten.

Was nun aber die Eigenschaften dieser Substanz anlangt, so stehen wir vorläufig vor ganz merkwürdigen und rätselhaften Erscheinungen. Wir haben bei allen diesen Reduktionen Körper erhalten, die einen homogenen Eindruck gemacht haben und immer denselben Schmelzpunkt besaßen, wobei die Mischschmelzpunkte untereinander keine bemerkbare Depression ergaben. Trotzdem zeigten Präparate verschiedener Herkunft einen merkwürdigen Unterschied bezüglich der Zersetzung unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes im Lichte.<sup>1</sup> Einige dieser Präparate nahmen unter nahezu vollkommener Entfärbung und durchgreifender Änderung ihrer Eigenschaften um 30 bis 32% an Gewicht zu, wobei Gewichtskonstanz nach 12 bis 14 Tagen eintrat. Andere Präparate, die sich sonst in gar nichts unterschieden, zersetzten sich sehr träge, so daß nach 6 Monaten erst eine Gewichtszunahme von 17% zu konstatieren war. Bei manchen war durch Wochen und Monate nur eine ganz minimale Zunahme zu bemerken.

<sup>1</sup> Wir haben auch Versuche im Dunkeln angestellt, aber sie sind noch nicht einwandfrei und müssen in einem späteren Stadium wiederholt werden.

Die quantitativen Zersetzungsversuche sind derart ausgeführt worden, daß die Substanzen im offenen Exsikkator über Chlorcalcium dem Lichte ausgesetzt wurden.

Ich untersuchte daher, ob die Reduktion in der Wärme bei gleich guter Ausbeute nicht zu in bezug auf Zersetzlichkeit einheitlicher reagierenden Substanzen führe wie beim Arbeiten in der Kälte. Es wurden hierbei dieselben Mengenverhältnisse angewendet wie bei den Versuchen in der Kälte. Vor dem Absaugen wurde das Reduktionsprodukt immer rasch abgekühlt und einige Zeit stehen gelassen, um einen möglichst großen Teil auf das Filter zu bekommen, da, wie schon erwähnt, der gelöste Teil, mit Wasser ausgefällt, getrocknet und aus Essigäther umkrystallisiert, fast nie Krystalle liefert.

Zu der besten Ausbeute gelangt man, wenn man das Gemisch eine Viertelstunde bei 60 bis 70° erwärmt. Die Verbindung zeigt aber nur sehr geringe Zersetzlichkeit.

Die Versuche, bei welchen das Reduktionsprodukt eine halbe Stunde bei 60 bis 70° erwärmt wurde, ergaben schlechtere Ausbeuten, ohne daß die Zersetzlichkeit der gewonnenen Substanz zugenommen hätte.

Wird das Gemisch statt bei 60 bei 100°, und zwar eine Viertelstunde erwärmt, so erhält man ein Reduktionsprodukt, welches den richtigen Schmelzpunkt besitzt und sich binnen sehr kurzer Zeit (12 bis 14 Tagen) total zersetzt (Zunahme bei zwei Versuchen 30·1%, beziehungsweise 33·0%). Die Ausbeute war aber in diesem Falle bis jetzt maximal nur 20% vom Ausgangsmaterial.

Ich möchte auch noch erwähnen, daß ich die gegen die Zersetzung resistenteren Verbindungen auch in fein verriebenem Zustande untersucht habe, wobei es sich gezeigt hat, daß das Zerstoren der Krystalle durch das Verreiben keine Wirkung auf die Zersetzlichkeit der Substanz ausübt.

Das Bestrahlen mit der Quecksilberlampe hat keinen besonderen Einfluß auf die Zersetzlichkeit der Substanz ausgeübt.

Dieses merkwürdige Verhalten der Substanz bedarf noch einer Erklärung und sollen darüber noch weitere Versuche

ausgeführt werden; es soll aber schon hier hervorgehoben werden, daß der Unterschied in der Zersetzlichkeit nur für die krystallinisch vorliegenden Substanzen existiert. Auch die Verbindungen, die in fester Form sich gegen die Zersetzung mehr oder weniger resistent erwiesen, zersetzten sich in Lösung sehr leicht in 3 bis 4 Tagen und betrug in diesem Falle die Gewichtszunahme bei Präparaten verschiedener Darstellung 38 bis 40%.

Die letzteren Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Die Verbindungen, welche sich gegen die Zersetzung in festem Zustand resistent erwiesen hatten, wurden in Essigäther aufgelöst und dem Lichte ausgesetzt. Nach 3 oder 4 Tagen war die dunkel rotgelbe Farbe der Lösung in hell weingelb übergegangen. Der Essigäther wurde abdestilliert und die konzentrierte Lösung quantitativ in ein Wägerohr umgeleert, der noch vorhandene Essigäther im Vakuum entfernt und das Produkt im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Zersetzlichkeit werden vielleicht auch bei anderen Stoffen vorliegen. Man könnte so z. B. die Widersprüche erklären, welche sich in der Literatur bezüglich der Sauerstoffaddition beim Carotin<sup>1</sup> vorfinden. Auch sonst gibt es scheinbar gewisse Berührungspunkte zwischen Carotin und Bixin und hat diese Tatsache auch schon Van Hasselt hervorgehoben. Die neue Formel für das Norbixin,  $C_{25}H_{28}O_4$ , läßt übrigens ganz ähnlich, wie dies Willstätter (l. c.) für das Carotin,  $C_{40}H_{56}$ , konstatiert hat, auch für das Bixin an einen Zusammenhang mit den Terpenen denken, da auch hier ein Vielfaches von  $C_5$ , der Kohlenstoffanzahl der Hemiterpene, auftritt.

Das Studium dieser Zersetzung wird, wie mir scheint, für die Aufklärung der Konstitution des Bixins von besonderer Bedeutung werden. Wir befinden uns kaum noch in den Anfängen der diesbezüglichen Versuche, und doch kann man schon jetzt einige sehr merkwürdige und interessante Tatsachen konstatieren. Es soll vorerst hervorgehoben werden, daß der Gewichtszunahme entsprechend eine starke Erniedrigung

<sup>1</sup> Willstätter und Mieg, Ann. Chem. Pharm., 355, 19.

des Kohlenstoffgehaltes auftritt; so erhielt ich bei einem Präparate, welches nach 32 Tagen eine Gewichtszunahme von 31·35% aufwies, bei der Elementaranalyse 57·5% Kohlenstoff, während das Dihydromethylbixin 76·88% verlangt. Wenn man die Molekulargröße des Dihydromethylbixins (422) bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalte um 31·35% vermehrt, so ergibt die Rechnung einen Gehalt von 58·7% Kohlenstoff. Wenn nun auch diese relativ gute Übereinstimmung nur ein Zufall sein sollte, so ist immerhin doch der Schluß berechtigt, daß im wesentlichen nur eine Sauerstoffaddition vor sich geht, wobei andere Reaktionen in untergeordneter Menge nicht ausgeschlossen sind. So soll nicht unerwähnt bleiben, daß bei einzelnen Präparaten während der Zersetzung ein sehr charakteristischer modriger Geruch aufgetreten ist.

Marchlewski und Matejko<sup>1</sup> haben diese Zersetzung unter Entfärbung beim Bixin selbst bereits studiert und das dabei entstehende Produkt analysiert. Ihre Kohlenstoffwerte stimmen ziemlich gut mit meinen Werten überein, sie lauten: 58·20, 58·83 und 58·68% C.

Die Addition von Sauerstoff anlangend, kann ferner schon jetzt die Tatsache konstatiert werden, daß wahrscheinlicherweise durch den Eintritt des Sauerstoffes die Anzahl der im Zersetzungsprodukte enthaltenen Carboxyl-, beziehungsweise phenolischen Hydroxylgruppen keine große Änderung gegenüber dem Ausgangsmaterial erfahren hat.

Behandelt man nämlich das Zersetzungsprodukt neuerdings mit Diazomethan, so resultiert ein Produkt, welches maximal nur um ein geringes den Methoxylgehalt des Dihydromethylbixins übersteigt.

#### I. Bestimmung.

Ein Zersetzungsprodukt, welches eine Gewichtszunahme von 32·78% erreicht hatte, ergab nach der Behandlung mit Diazomethan ein Produkt mit einem Methoxylgehalt von 13·45%.

#### II. Bestimmung.

Ein zersetztes Dihydromethylbixin (Gewichtszunahme 31·12%) lieferte nach der Behandlung mit Diazomethan ein Produkt mit einem Methoxylgehalt von 15·6%.

<sup>1</sup> Akad. Wiss. Krakau, 745 (1905); Zentralblatt, 1906, II, 1264.

	Gefunden		$C_{25}H_{28}O_2(OCH_3)_2$
OCH <sub>3</sub> .....	13.45 % <sub>0</sub>	15.6 % <sub>0</sub>	14.69 % <sub>0</sub>

Zieht man die Erhöhung der Molekulargröße um zirka 33%<sub>0</sub> in Rechnung, so ergibt sich, daß wahrscheinlich nur eine oder höchstens zwei neue Carboxyl- oder phenolische Hydroxylgruppen bei dieser Zersetzung entstanden sein können. Da nun aber andererseits die beobachtete Gewichtszunahme ungefähr 8 bis 10 Sauerstoffatomen entspricht, so muß man an eine direkte Addition von Sauerstoff denken.

Es scheint daher, daß die schon von Van Hasselt konstatierte, gegen Halogen sehr klar zutage tretende ungesättigte Natur des Bixins bei dieser Reaktion eine bedeutende Rolle spielt, und es ergibt sich so eine sehr interessante Beziehung zwischen der Einwirkung des Sauerstoffes und der Addition von Halogen, welche noch zu behandeln sein wird. Die schon von Van Hasselt als aussichtsreich hervorgehobene Ozonisation des Bixins gewinnt durch diese Beobachtung sehr viel an Bedeutung und soll in der Folge studiert werden.

### Addition von Halogen.

Die ungesättigte Natur des Bixins hat schon Van Hasselt durch Bestimmung der Jodaddition konstatiert. Später sind auch Versuche von Heiduschka und Riffart publiziert worden, welche die Tatsache als ziemlich sicher erscheinen lassen, daß das Bixin sowohl als auch das Methylbixin glatt 10 Atome Halogen addieren. Ich habe nun diese Versuche nur aus dem Grunde wiederholt, um eine andere wichtige und interessante Beobachtung Van Hasselt's nachzuprüfen, die darin besteht, daß durch die Überführung des Bixins und der Bixinderivate in die Dihydroprodukte am ungesättigten Charakter des Bixins nichts geändert wird.

Die Versuche, die ich nunmehr zu beschreiben habe, wurden sowohl nach der alten Methode von Hübl als auch nach der modifizierten von Wijs ausgeführt und haben gezeigt, daß sicher 8 und wahrscheinlich 10 Atome Jod addiert werden. Wenn man die Dauer der Einwirkung und die sonstigen

Umstände variiert, so ist beim Bixin und beim Methyfbixin, namentlich nach der Methode von Hübl, deutlich zu bemerken, daß eine doppelte Bindung eine exzeptionelle Stellung einnimmt. Man bekommt nämlich immer 8 Atome Jod addiert, während die beiden letzten nur sehr schwierig und langsam in das Molekül eintreten. Merkwürdigerweise geht diese exzeptionelle Stellung der einen doppelten Bindung beim Dihydromethylbixin<sup>1</sup> ganz verloren, indem ohne jede Schwierigkeit immer die 10 Atomen Jod entsprechenden Werte erhalten werden.

Rechnet man übrigens die von Van Hasselt publizierten, für  $C_{29}H_{34}O_5$  gerechneten Daten für die neue Formel des Bixins ( $C_{26}H_{30}O_4$ ) um, so zeigt es sich, daß auch seine Zahlen bisweilen eher auf 8 als auf 10 Atome Jod hindeuten. Von Heiduschka sind die analytischen Werte nicht angegeben, aber auch er hat mit einer anderen Formel des Bixins, nämlich  $C_{28}H_{34}O_5$  gerechnet. Seine Zahlen, in Atomen Jod ausgedrückt, müssen daher selbstverständlich, auf  $C_{26}H_{30}O_4$  umgerechnet, auch kleiner werden.

Es sollen nunmehr die Resultate angeführt werden.

### I. Bixin.

Es liegen neun Bestimmungen von der Reaktionsdauer von 12 bis 48 Stunden mit und ohne Schütteln nach der Methode von Hübl vor. Die erhaltenen Zahlen bewegen sich zwischen 7.5 und 8.7 Atomen Jod.

Nach Wijs habe ich zwei Bestimmungen unternommen. Beide ergaben 8.9 Atome Jod.

Die von Van Hasselt vorliegenden zwei Versuche nach Wijs ergaben umgerechnet 8.5 und 8.9 Atome Jod.

### II. Methyfbixin.

Hier liegen von mir sechs Bestimmungen nach Hübl vor. Die Zahlen liegen zwischen 7.6 und 8.4 Atomen Jod.

Fünf von mir nach Wijs ausgeführte Versuche ergaben 8.2 bis 9.6 Atome Jod.

Die umgerechneten Werte von Van Hasselt nach Wijs sind 8.6 und 9.2.

<sup>1</sup> Hier wäre zu erwähnen, daß sichere Beweise für die Dihydratur nicht vorliegen. Es handelt sich vielleicht lediglich um eine Isomerisierung. In dieser Richtung soll weiter geforscht werden.

### III. Dihydromethylbixin.

Von dieser Substanz habe ich nach Hübl fünf Bestimmungen ausgeführt. Die Resultate lagen zwischen 9·7 und 9·9 Atomen Jod.

Zwei Versuche nach Wijs lieferten 9·0 und 10·5 Atome Jod.

Von Van Hasselt liegt nur eine Bestimmung nach Wijs vor. Sie ergaben umgerechnet 9·3 Atome Jod.

Die ungesättigte Natur des Bixins dürfte auch die Ursache so mancher negativen Resultate sein, die ich bei verschiedenen Versuchen erhalten habe. Die Additionsprodukte des Bixins sind, wie man das von den Halogenadditionsprodukten bereits weiß, amorph und vielleicht auch wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nicht recht praktikabel. Es wäre dadurch erklärt, daß Acetylierungsversuche in verschiedenen Variationen immer nur zu ganz unbrauchbaren amorphen Körpern geführt haben, welche sich bei Versuchen zur Reinigung sehr leicht verschmierten. Auch die reduzierende Acetylierung führte zu keinem besseren Resultate. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Reduktionsversuchen, wenn man mit einem großen Überschuß des Reduktionsmittels arbeitet, wie es schon bei der Besprechung des Dihydroderivates angedeutet wurde.

### Kalischmelze.

Um möglicherweise einen tieferen Einblick in die im Bixin vorhandene Atomgruppierung zu bekommen, habe ich dasselbe der Einwirkung von schmelzendem Kali unterworfen. Der erste Effekt besteht in der Bildung der Dikaliumverbindung des Norbixins, welche sehr schön krystallinisch ist, aber sich im Überschuß des Ätzkalis nicht löst. Es bedarf dann einer längeren Einwirkung, um überhaupt die Lösung bewerkstelligen zu können. Im Momente des Lösens scheidet sich aber fast gleichzeitig eine dunkelbraune, nahezu schwarze Masse aus, die amorph und fast in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ein zu weiteren Versuchen einladendes Zwischenprodukt konnte ich trotz Wiederholung der Schmelze bis jetzt nicht erhalten.

Ganz ähnlich verhält sich beim Beginn der Schmelze auch der Stoff, welcher durch Sauerstoffaddition aus dem

Dihydromethylbixin entsteht. Es bildet sich wieder eine im geschmolzenen Kali unlösliche Verbindung, welche sich nach und nach löst. Hier war es aber möglich, ein Stadium zu fixieren, wo die Lösung vollkommen vor sich geht und wo beim Verdünnen und Ansäuern der Schmelze sich nichts ausscheidet. Aus Mangel an Material wurde dieser Versuch mit einer unzureichenden Menge der Verbindung ausgeführt und muß das weitere Verfolgen dieser Zersetzung bis auf die Darstellung größerer Mengen des Ausgangsmaterials verschoben werden.